

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3649953号

(P3649953)

(45) 発行日 平成17年5月18日(2005.5.18)

(24) 登録日 平成17年2月25日(2005.2.25)

(51) Int.Cl.⁷

F I

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/58

C O 1 G 53/00

C O 1 G 53/00

A

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

C

H O 1 M 4/62

H O 1 M 4/62

Z

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

Z

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-176974
 (22) 出願日 平成11年6月23日(1999.6.23)
 (65) 公開番号 特開2001-6672(P2001-6672A)
 (43) 公開日 平成13年1月12日(2001.1.12)
 審査請求日 平成15年9月2日(2003.9.2)

(73) 特許権者 000001889
 三洋電機株式会社
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
 (74) 代理人 100111383
 弁理士 芝野 正雅
 (72) 発明者 柳井 敦志
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
 三洋電機株式会社内
 (72) 発明者 柳田 勝功
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
 三洋電機株式会社内
 (72) 発明者 前田 丈志
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
 三洋電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活物質、電極、非水電解液二次電池及び活物質の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ (但し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $a + b + c = 1$ ； $0 \leq c \leq 0.5$ ；Mは、Ti、Cr、Mg、Al、Cu、Gaの中か選ばれる少なくとも一種) に対し、 $\text{AlX}(\text{SO}_4)_2$ (Xは、Na、K、Rb、Cs、 NH_4 の中から選ばれる少なくとも一種) を1.5モル%以上、20モル%以下含有させ、80℃以上350℃以下で熱処理したことを特徴とする非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記 $\text{AlX}(\text{SO}_4)_2$ の含有量が、前記 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ に対して 3モル%以上、10モル%以下 であることを特徴とする請求項1記載の 非水電解液二次電池用正極活物質

10

【請求項 3】

前記熱処理の熱処理温度が 100℃以上、300℃以下 であることを特徴とする請求項1又は2記載の 非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記 $\text{AlX}(\text{SO}_4)_2$ が前記 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ の表面を被覆していることを特徴とする請求項1、2又は3記載の 非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

請求項1～4のいずれかに記載の活物質からなる 非水電解液二次電池用正極。

【請求項 6】

20

請求項5記載の非水電解液二次電池用正極を用いた非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解液二次電池の正極に用いて好適な活物質、その活物質を有する電極、その電極を用いた非水電解液二次電池、及び活物質の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、非水電解液二次電池としては、リチウムの吸蔵、放出が可能な正極及び負極と、非水電解液とを備えたものがある。

【0003】

このような非水電解液二次電池は、正極活物質として、リチウムと、ニッケル、コバルト等の金属との複合酸化物であるリチウム含有複合酸化物を用いられており、約4Vの電圧を持ち高容量であることから、活発な研究開発が行われている。

【0004】

しかしながら、上述した従来の非水電解液二次電池では、保存時において、正極と電解液との反応により、保存特性が劣化するという問題がある。

【0005】

このような問題を解決するものとして、例えば、特開平9-245787号公報において、硫酸根(SO₄)を含有した正極活物質が提案されている。

【0006】

しかしながら、このような正極活物質を用いた非水電解液二次電池においても、放電容量が低下し、保存特性は満足出来るものではない。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の活物質は、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ (但し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $a + b + c = 1$ ； $0 \leq c \leq 0.5$ ；Mは、Ti、Cr、Mg、Al、Cu、Gaの中から選ばれる少なくとも一種) に対し、 $\text{AlX}(\text{SO}_4)_2$ (Xは、Na、K、Rb、Cs、NH₄の中から選ばれる少なくとも一種) を1.5モル%以上、20モル%以下含有させ、80℃以上350℃以下で熱処理したことを特徴とする。

【0008】

また、本発明は、非水電解液二次電池の正極として用いた場合、前記二次電池を放置した際における放電容量の低下が少なく、二次電池の保存特性を良好にするのに適した電極を提供することを目的とするものである。

【0009】

また、本発明は、放置した際における放電容量の低下が少なく、保存特性を良好にするのに適した非水電解液二次電池を提供することを目的とするものである。

【0010】

また、本発明は、非水電解液二次電池の正極活物質として用いた場合、前記二次電池を放置した際における放電容量の低下が少なく、二次電池の保存特性を良好にするのに適した活物質の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の活物質は、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ (但し、 $a + b + c = 1$ ； $0 \leq c \leq 0.5$ ；Mは、Mn、Fe、Zn、Ti、Cr、Mg、Al、Cu、Gaの中から選ばれる少なくとも一種) に、 $\text{AlX}(\text{SO}_4)_2$ (Xは、Na、K、Rb、Cs、NH₄の中から選ばれる少なくとも一種) を含有したことを特徴とする。

【0012】

このような構成の活物質は、非水電解液二次電池の正極活物質として用いた場合、二次電池の自己放電率が小さく、二次電池の保存特性が良くなる。尚、これは、 LiNi_aCo_b

10

20

30

40

50

M_cO_2 の活性部が減少し、正極活物質と電解液との反応が抑制され、正極の劣化が抑制されるためと考えられる。また、 $LiNi_aCo_bM_cO_2$ のMの添加量によっては充放電容量が低下する場合があります、Mの添加量としては、 $0 \leq c \leq 0.5$ の範囲が好ましい。

【0013】

更に、本発明の活物質は、前記 $AlX(SO_4)_2$ の含有量が、前記 $LiNi_aCo_bM_cO_2$ に対して1.5モル%以上、20モル%以下であると、非水電解液二次電池の正極活物質として用いた場合、二次電池の自己放電率は大幅に低下する。

【0014】

更に、本発明の活物質は、前記 $AlX(SO_4)_2$ の含有量が、前記 $LiNi_aCo_bM_cO_2$ に対して3モル%以上、10モル%以下であると、非水電解液二次電池の正極活物質として用いた場合、二次電池の自己放電率はより一層大幅に低下する。 10

また、本発明の活物質は、前記熱処理温度が100℃以上、300℃以下である場合、二次電池の自己放電率が大幅に低下する。

【0015】

また、本発明の活物質は、前記 $AlX(SO_4)_2$ が前記 $LiNi_aCo_bM_cO_2$ の表面を被覆するため、 $LiNi_aCo_bM_cO_2$ と電解液との反応が十分に抑制される。

【0016】

また、本発明の電極は、上述の活物質を有することを特徴とする。

【0017】

このような構成の電極は、非水電解液二次電池の正極として用いた場合、二次電池の自己放電率が小さく、二次電池の保存特性が良くなる。 20

【0018】

また、本発明の非水電解液二次電池は、上述の電極を正極として用いたことを特徴とする。

【0019】

このような構成の非水電解液二次電池は、自己放電率が小さく、保存特性が良くなる。

【0020】

尚、本発明の非水電解液二次電池の電解液の溶質としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiCF_3(CF_2)_3SO_3$ 等を使用することができるが、これに限定されるものではない。 30

【0021】

また、本発明の非水電解液二次電池の電化液の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン等を使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0026】

[正極活物質の作製]

$LiCoO_2$ に対して、 $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ を5モル%になるように混合し、250℃で2時間熱処理を行い、正極活物質を作製した。

【0027】

[正極の作製]

上述の正極活物質と、導電剤としてのカーボン粉末と、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレンとを80:10:10の重量比で混合して正極合剤を得た。

【0028】

次に、この混合物を加圧成形し、100℃で2時間真空乾燥し、正極を作製した。

【0029】

[負極の作製]

10

20

30

40

50

リチウム－アルミニウム合金を所定寸法に打ち抜き、負極を作製した。

【0030】

[電解液の作製]

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比1：1で混合した溶媒に、 LiPF_6 を1Mの割合で溶かし、電解液を作製した。

【0031】

[電池の組立]

前記の負極を断面略コ字状の負極缶の内底面に固着し、前述の体積比で調製した電解液を含浸させたセパレータを介して、前記の正極を固定した断面略コ字状の正極缶を配置し、電池A0を作製した。なお、セパレータとしては、イオン透過性のポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。 10

【0032】

(実験1(参考実験))

正極活物質に含有させる $\text{AlX}(\text{SO}_4)_2$ の種類について、下記の電池A1～A4を作製して検討を行った。

【0033】

正極活物質の作製において、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 代わりに、 $\text{AlNa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を用いた以外は、電池A0と同様にして、電池A1を作製した。

【0034】

正極活物質の作製において、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 代わりに、 $\text{AlRb}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を用いた以外は、電池A0と同様にして、電池A2を作製した。 20

【0035】

正極活物質の作製において、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 代わりに、 $\text{AlCs}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を用いた以外は、電池A0と同様にして、電池A3を作製した。

【0036】

正極活物質の作製において、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 代わりに、 $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を用いた以外は、電池A0と同様にして、電池A4を作製した。

【0037】

正極の作製において、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を混合して熱処理した LiCoO_2 を用いる代わりに、 LiCoO_2 を用いた以外は、電池A0と同様にして比較電池X0を作製した。 30

【0038】

上述の電池A0～A4及び比較電池X0について、10mAの定電流で電池電圧4.2Vまで充電した後、放電抵抗1kΩで3.0Vに至るまで放電し、放電容量を測定した。次に、10mAの定電流で電池電圧4.2Vまで充電して、80℃の恒温槽で60日間保存した後、放電抵抗1kΩで電池電圧2.7Vまで放電して保存後の放電容量を測定し、下記の数1の式に基づいて自己放電率を算出した。その結果を下記の表1に示す。

【0039】

【数1】

40

$$\text{自己放電率}(\%) = \{1 - (\text{保存後の放電容量} / \text{保存前の放電容量})\} \times 100$$

【0040】

【表1】

		$\text{AlX}(\text{SO}_4)_2$ の種類	$\text{AlX}(\text{SO}_4)_2$ の 含有量 (モル%)	リチウム含有 複合酸化物	自己放電率 (%)
電池	A0	$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$	5	LiCoO_2	5
	A1	$\text{AlNa}(\text{SO}_4)_2$	5	LiCoO_2	7
	A2	$\text{AlRb}(\text{SO}_4)_2$	5	LiCoO_2	9
	A3	$\text{AlCs}(\text{SO}_4)_2$	5	LiCoO_2	9
	A4	$\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$	5	LiCoO_2	8
比較電池	X0	なし	0	LiCoO_2	23

10

【0041】

20

表1より判るように、 LiCoO_2 に、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{AlNa}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{AlRb}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{AlCs}(\text{SO}_4)_2$ 、或いは $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ を含有させた電池A0～A4は、比較電池X0に比べ、自己放電率が大幅に小さく、保存特性に優れている。

【0042】

(実験2)

正極活物質を作製する際のリチウム含有複合酸化物の種類について、下記の電池B2、B8～B13、Y2、Y8～Y13を作製して検討を行った。

【0044】

正極活物質の作製において、 LiCoO_2 を用いる代わりに $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ を用いる以外は、電池A0と同様にして、電池B2を作製した。

30

【0050】

正極活物質の作製において、 LiCoO_2 を用いる代わりに $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ を用いる以外は、電池A0と同様にして、電池B8を作製した。

【0051】

正極活物質の作製において、 LiCoO_2 を用いる代わりに $\text{LiNi}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_2$ を用いる以外は、電池A0と同様にして、電池B9を作製した。

【0052】

正極活物質の作製において、 LiCoO_2 を用いる代わりに $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_2$ を用いる以外は、電池A0と同様にして、電池B10を作製した。

40

【0053】

正極活物質の作製において、 LiCoO_2 を用いる代わりに $\text{LiNi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ を用いる以外は、電池A0と同様にして、電池B11を作製した。

【0054】

正極活物質の作製において、 LiCoO_2 を用いる代わりに $\text{LiNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_2$ を用いる以外は、電池A0と同様にして、電池B12を作製した。

【0055】

正極活物質の作製において、 LiCoO_2 を用いる代わりに $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_2$ を用いる以外は、電池A0と同様にして、電池B13を作製した。

【0056】

50

正極活物質の作製において、リチウム含有複合酸化物に対して、 $AlX(SO_4)_2$ を含有させない以外は、電池B2、B8～B13と同様にして、比較電池Y2、Y8～Y13を夫々作製した。

【0057】

上述の電池B2、B8～B13及び比較電池Y2、Y8～Y13について、自己放電率を算出した。その結果を表2に示す。尚、自己放電率の算出方法は、実験1と同じである。

【0058】

【表2】

		$AlX(SO_4)_2$ の種類	$AlX(SO_4)_2$ の 含有量(モル%)	リチウム含有 複合酸化物	自己放電 率 (%)
電池	B2	$AlK(SO_4)_2$	5	$LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$	6
	B8	$AlK(SO_4)_2$	5	$LiNi_{0.5}Ti_{0.5}O_2$	9
	B9	$AlK(SO_4)_2$	5	$LiNi_{0.5}Cr_{0.5}O_2$	10
	B10	$AlK(SO_4)_2$	5	$LiNi_{0.5}Mg_{0.5}O_2$	10
	B11	$AlK(SO_4)_2$	5	$LiNi_{0.5}Al_{0.5}O_2$	8
	B12	$AlK(SO_4)_2$	5	$LiNi_{0.5}Cu_{0.5}O_2$	10
	B13	$AlK(SO_4)_2$	5	$LiNi_{0.5}Ga_{0.5}O_2$	9
比較電池	y2	無し	0	$LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$	24
	y8	無し	0	$LiNi_{0.5}Ti_{0.5}O_2$	28
	y9	無し	0	$LiNi_{0.5}Cr_{0.5}O_2$	29
	y10	無し	0	$LiNi_{0.5}Mg_{0.5}O_2$	29
	y11	無し	0	$LiNi_{0.5}Al_{0.5}O_2$	26
	y12	無し	0	$LiNi_{0.5}Cu_{0.5}O_2$	29
	y13	無し	0	$LiNi_{0.5}Ga_{0.5}O_2$	28

【0059】

表2より判るように、電池B2、B8～B13は、比較電池Y2、Y8～Y13に比べ、自己放電率が小さく、保存特性に優れている。即ち、 $LiNi_aCo_bM_cO_2$ (但し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $a + b + c = 1$ ； $0 \leq c \leq 0.5$ ；Mは、Ti、Cr、Mg、Al、Cu、Gaの中から選ばれる少なくとも一種)に $AlX(SO_4)_2$ を含有させた活物質を正極に用いた非水電解液二次電池は、自己放電率が小さく、保存特性に優れていることが判る。

【0060】

即ち、表1及び表2より、 $LiNi_aCo_bM_cO_2$ (但し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $a + b + c = 1$ ； $0 \leq c \leq 0.5$ ；Mは、Ti、Cr、Mg、Al、Cu、Gaの中から選ばれる少なくとも一種)に、 $AlK(SO_4)_2$ 、 $AlNa(SO_4)_2$ 、 $AlRb(SO_4)_2$ 、 $AlCs(SO_4)_2$ 、或いは $Al(NH_4)(SO_4)_2$ を含有させた活物質を、非水電解液二次電池の正極に用いた場合、その非水電解液二次電池は、自己放電率が小さくなり、

保存特性が向上することが明らかである。

【0061】

(実験3 (参考実験))

正極活物質における $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ の含有量について、下記の電池 C1～C10 を作製して検討を行った。

【0062】

正極活物質の作製において、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を 5 モル% 混合する代わりに 1. 2 モル% 混合する以外は、電池 A0 と同様にして、電池 C1 を作製した。

【0063】

正極活物質の作製において、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を 5 モル% 混合する代わりに 1. 5 モル% 混合する以外は、電池 A0 と同様にして、電池 C2 を作製した。 10

【0064】

正極活物質の作製において、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を 5 モル% 混合する代わりに 2. 5 モル% 混合する以外は、電池 A0 と同様にして、電池 C3 を作製した。

【0065】

正極活物質の作製において、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を 5 モル% 混合する代わりに 3. 0 モル% 混合する以外は、電池 A0 と同様にして、電池 C4 を作製した。

【0066】

正極活物質の作製において、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を 5 モル% 混合する代わりに 7 モル% 混合する以外は、電池 A0 と同様にして、電池 C5 を作製した。 20

【0067】

正極活物質の作製において、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を 5 モル% 混合する代わりに 10 モル% 混合する以外は、電池 A0 と同様にして、電池 C6 を作製した。

【0068】

正極活物質の作製において、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を 5 モル% 混合する代わりに 12 モル% 混合する以外は、電池 A0 と同様にして、電池 C7 を作製した。

【0069】

正極活物質の作製において、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を 5 モル% 混合する代わりに 15 モル% 混合する以外は、電池 A0 と同様にして、電池 C8 を作製した。

【0070】

正極活物質の作製において、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を 5 モル% 混合する代わりに 20 モル% 混合する以外は、電池 A0 と同様にして、電池 C9 を作製した。 30

【0071】

正極活物質の作製において、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を 5 モル% 混合する代わりに 22 モル% 混合する以外は、電池 A0 と同様にして、電池 C10 を作製した。

【0072】

正極活物質の作製において、硫酸コバルト水溶液と重炭酸ナトリウム水溶液を反応させ、沈殿を濾過、水洗、乾燥して得た塩基性炭酸コバルトを、400℃で熱処理し、四三酸化コバルトを得た。この四三酸化コバルトを、炭酸リチウムと所定比で混合し、900℃で反応させ、 LiCoO_2 (硫酸根 0.8 モル% 含有; $(\text{SO}_4)_2$ では 0.4 モル% に相当) を作製した。この正極活物質の作製以外は、電池 A0 と同様にして、比較電池 Z1 を作製した。尚、この比較電池 Z1 は特開平 9-245787 号公報に示されている電池に相当する。 40

【0073】

上述の電池 A0、C1～C10 及び比較電池 X0、Z1 について、自己放電率を算出した。その結果を表 3 に示す。尚、自己放電率の算出方法は、実験 1 と同じである。

【0074】

【表 3】

		$AlX(SO_4)_2$ の種類	含有量 (モル%)	混合される 活物質	自己放電 率 (%)
比較 電池	X0	無し	0	$LiCoO_2$	23
	Z1	硫酸コバルト原料混合	0.4 ($(SO_4)_2$)	$LiCoO_2$	22
電池	C1	$AlK(SO_4)_2$	1.2	$LiCoO_2$	21
	C2	$AlK(SO_4)_2$	1.5	$LiCoO_2$	15
	C3	$AlK(SO_4)_2$	2.5	$LiCoO_2$	14
	C4	$AlK(SO_4)_2$	3.0	$LiCoO_2$	9
	A0	$AlK(SO_4)_2$	5	$LiCoO_2$	5
	C5	$AlK(SO_4)_2$	7	$LiCoO_2$	8
	C6	$AlK(SO_4)_2$	10	$LiCoO_2$	10
	C7	$AlK(SO_4)_2$	12	$LiCoO_2$	12
	C8	$AlK(SO_4)_2$	15	$LiCoO_2$	13
	C9	$AlK(SO_4)_2$	20	$LiCoO_2$	15
	C10	$AlK(SO_4)_2$	22	$LiCoO_2$	21

【0075】

表3より判るように、 $AlK(SO_4)_2$ の含有量が1.5モル%以上、20モル%以下の場合、自己放電率が比較電池X0、Z1と比べ急激に低下し、保存特性が良好である。特に、前述の含有量が3.0モル%以上、10モル%以下では、自己放電率は一層低くなり、保存特性は一層良好となる。尚、 $AlK(SO_4)_2$ の含有量が22モル%の場合、自己放電率の低下が小さいのは、 $AlK(SO_4)_2$ が不純物として働き、自己放電率が増加したものと考えられる。

【0076】

また、 $AlK(SO_4)_2$ に代えて、実験1で用いた $AlNa(SO_4)_2$ 、 $AlRb(SO_4)_2$ 、 $AlCs(SO_4)_2$ 、或いは $Al(NH_4)(SO_4)_2$ を用いた場合、また、 $LiCoO_2$ に代えて、実験2で用いたリチウム含有複合酸化物 $LiNi_aCo_bM_cO_2$ （但し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $a + b + c = 1$ ； $0 \leq c \leq 0.5$ ；Mは、Ti、Cr、Mg、Al、Cu、Gaの中か選ばれる少なくとも一種）についても、 $AlX(SO_4)_2$ の含有量について検討を行った結果、上述の表3と同様の結果が得られた。

【0077】

(実験4 (参考実験))

正極活物質を作製する際の熱処理温度について、下記の電池D1～D5を作製して検討を行った。

【0078】

正極活物質の作製において、250℃で熱処理する代わりに、80℃で熱処理する以外は、電池A0と同様にして、電池D0を作製した。

【0079】

正極活物質の作製において、250℃で熱処理する代わりに、100℃で熱処理する以外

10

20

30

40

50

は、電池A0と同様にして、電池D1を作製した。

【0080】

正極活物質の作製において、250℃で熱処理する代わりに、150℃で熱処理する以外は、電池A0と同様にして、電池D2を作製した。

【0081】

正極活物質の作製において、250℃で熱処理する代わりに、200℃で熱処理する以外は、電池A0と同様にして、電池D3を作製した。

【0082】

正極活物質の作製において、250℃で熱処理する代わりに、300℃で熱処理する以外は、電池A0と同様にして、電池D4を作製した。

10

【0083】

正極活物質の作製において、250℃で熱処理する代わりに、350℃で熱処理する以外は、電池A0と同様にして、電池D5を作製した。

【0084】

【表4】

		AlX(SO ₄) ₂ の種類	熱処理温度 (℃)	リチウム含有 複合酸化物	自己放電率 (%)
電池	D0	5モル%AlK(SO ₄) ₂	80	LiCoO ₂	15
	D1	5モル%AlK(SO ₄) ₂	100	LiCoO ₂	10
	D2	5モル%AlK(SO ₄) ₂	150	LiCoO ₂	9
	D3	5モル%AlK(SO ₄) ₂	200	LiCoO ₂	6
	A0	5モル%AlK(SO ₄) ₂	250	LiCoO ₂	5
	D4	5モル%AlK(SO ₄) ₂	300	LiCoO ₂	10
	D5	5モル%AlK(SO ₄) ₂	350	LiCoO ₂	15

20

30

【0085】

表4より判るように、熱処理温度が100℃以上、300℃以下の範囲では、自己放電率の低下が大きく、保存特性が特に優れている。尚、これはLiCoO₂の表面がAlK(SO₄)₂により良好に被覆され、LiCoO₂と電解液との反応が十分に抑制されるためと考えられる。

【0086】

【発明の効果】

本発明によれば、非水電解液二次電池の正極活物質として用いた場合、前記二次電池を放置した際における放電容量の低下が少なく、二次電池の保存特性を良好にするのに適した活物質を提供し得る。

40

【0087】

また、本発明によれば、非水電解液二次電池の正極として用いた場合、前記二次電池を放置した際における放電容量の低下が少なく、二次電池の保存特性を良好にするのに適した電極を提供し得る。

【0088】

また、本発明によれば、放置した際における放電容量の低下が少なく、保存特性を良好にするのに適した非水電解液二次電池を提供し得る。

【0089】

本発明によれば、非水電解液二次電池の正極活物質として用いた場合、前記二次電池を放

50

置した際における放電容量の低下が少なく、二次電池の保存特性を良好にするのに適した活物質の製造方法を提供し得る。

フロントページの続き

- (72)発明者 船橋 淳浩
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 米津 育郎
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

審査官 木村 孔一

(56)参考文献 特開平09-115514 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01M 4/58

H01M 4/62

THIS PAGE BLANK (USPTO)

JP Patent No. 3649953

[Claim 1]

A positive electrode active material for a non-aqueous electrolyte secondary cell, containing $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ (where $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $a + b + c = 1$, $0 \leq c \leq 0.5$, and M is at least one metal selected from the group consisting of Ti, Cr, Mg, Al, Cu and Ca), and further containing at least 1.5 mole % to up to 20 mole % of $\text{AlX}(\text{SO}_4)_2$ (where X is at least one selected from the group consisting of Na, K, Rb, Cs and NH_4) based on an amount of said $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$, said material being subjected to heat-treatment at a temperature in the range from 80°C to 350°C.

[Claim 2]

A positive electrode active material for a non-aqueous electrolyte secondary cell set forth in claim 1, wherein the content of said $\text{AlX}(\text{SO}_4)_2$ is at least 3 mole % to up to 10 mole % based on an amount of said $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$.

[Claim 3]

A positive electrode active material for a non-aqueous electrolyte secondary cell set forth in claim 1 or 2, wherein said heat-treatment is carried out at a temperature ranging from 100°C to 300°C.

[Claim 4]

A positive electrode active material for a non-aqueous electrolyte secondary cell set forth in any of claims 1 to 3, wherein the surface of said $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ is coated with said $\text{AlX}(\text{SO}_4)_2$.

[Claim 5]

A positive electrode for a non-aqueous electrolyte secondary cell comprising an active material set forth in any of claims 1 to 4.

[Claim 6]

A non-aqueous electrolyte secondary cell including a positive electrode for a non-aqueous electrolyte secondary cell set forth in claim 5.

THIS PAGE BLANK (USPTO)